

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 19 042 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 19 042.4  
㉑ Anmeldetag: 24. 5. 95  
㉒ Offenlegungstag: 28. 11. 98

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 08 F 8/46**  
C 10 M 129/34  
C 10 M 133/16  
B 01 F 17/52  
C 08 G 73/10  
C 08 G 79/08  
C 10 L 1/22  
// C10N 30:04

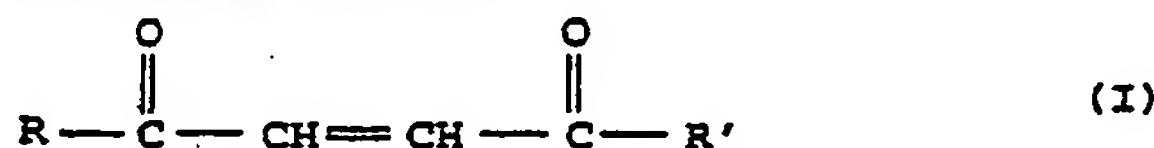
DE 195 19 042 A 1

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:  
Rath, Hans Peter, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Mach,  
Helmut, Dr., 69115 Heidelberg, DE

⑤④ Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten und ihre Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditive

⑤⑦ Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten durch Umsetzung von Oligo- oder Polyolefinen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 500 bis 10000 mit Maleinsäurederivaten I



wobei R und R' unabhängig voneinander für Hydroxyl, Niederalkyl oder Halogenatome oder zusammen für ein Sauerstoffatom stehen, bei höheren Temperaturen, gekennzeichnet durch die Anwesenheit wirksamer Mengen von Radikalfängern wie Sauerstoff in der Gasphase und in der Flüssigphase des reagierenden Systems während der Umsetzung.

Diese Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate eignen sich nach zusätzlicher Imidierung, Amidierung oder Veresterung als Kraft- und Schmierstoffadditive.

DE 195 19 042 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 98 602 048/200

B/30

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten aus Oligo- oder Polyolefinen und Maleinsäurederivaten sowie deren Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditive. Weiterhin betrifft die Erfindung Kraftstoffe für Ottomotoren und Schmierstoffe, welche diese Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate enthalten, sowie aschefreie Dispergatoren, die Cokondensate auf Basis dieser Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate darstellen.

Polyisobutenylbernsteinsäureimide finden als sogenannte aschefreie Dispergatoren breite Anwendung im Schmierstoffbereich. In Motorenölen für Otto- und Dieselmotoren sind sie bis zu 10 Gew.-% enthalten und sollen hier die Agglomeratbildung von Partikeln verhindern, die im allgemeinen als Schlammabildung bezeichnet wird. Die Dispergierwirkung, d. h. in diesem Fall die Hydrophobierung der Partikel, ist damit ihre wichtigste Eigenschaft. In Kraftstoffen werden solche Verbindungen zur Reinhaltung des Einlaßsystems, insbesondere der Einlaßventile, eingesetzt. In den letzten Jahren verstärkt sich der Ersatz des Polyisobutenrestes durch andere Oligoolefinreste. Die Anforderungen an diese Oligoolefinreste sind mit denen an den Polyisobutenrest vergleichbar.

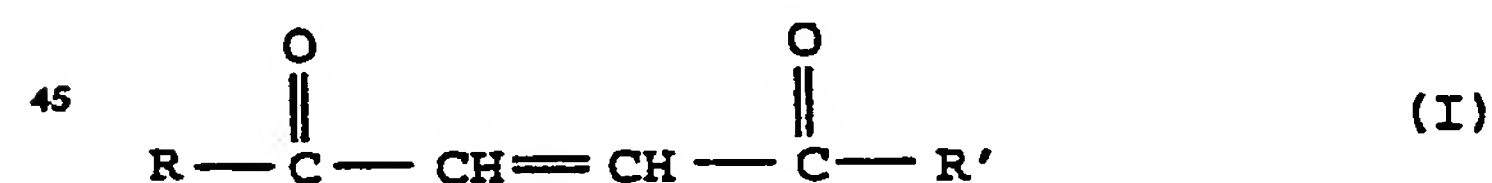
Die entsprechenden Imide werden meist aus Polyaminen und Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid (PIBSA) durch Kondensation hergestellt. Die PIBSA-Herstellung hängt wesentlich von der Polyisobuten (PIB)-Qualität ab und erfolgt rein thermisch ("en-Reaktion") im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 225 und 245°C mit Ausbeuten um die 65%. Durch Zugabe von Halogenen kann man die Ausbeuten bis auf 90% steigern. Durch Chloraddition und Dehydrohalogenierung oder Allylchlorierung kann man die Doppelbindung des PIB aktivieren und so die Reaktionstemperaturen auf ca. 170°C senken. Die Chlorzugabe führt jedoch in allen Fällen zu chlorhaltigen Verbindungen und deren Verbrennung im Motor meist zu toxischen Dioxinen in den Abgasen.

Die US-A 4 152 499 (1) lehrt, daß sich mit Zunahme des Vinylidenanteils im PIB, d. h. mit höherem Anteil an reaktiven endständigen Doppelbindungen, auch ohne Halogeneinsatz tiefere Temperaturen bis zu ca. 170°C bei der "en-Reaktion" realisieren lassen. Die Maleinierung von PIB wird gemäß den Beispielen jedoch bei 200°C mit einem einmolaren Maleinsäureanhydrid (MSA)-Überschuß durchgeführt, um die für die Vermarktung notwendigen Ausbeuten zu erreichen. Außerdem entstehen bei solcher Art Reaktionsführung Teer und Produkttrübungen, die Säure- und Verseifungszahl der Umsetzungsprodukte nach Entfernung von unumgesetztem MSA erhöhen und so hohe Ausbeuten vortäuschen.

Aus der US-A 5 137 980 (2) ist bekannt, daß Polyisobutene mit hohem Vinylidenanteil vorzugsweise bei Temperaturen von 220 bis 265°C mit einem MSA-Überschuß von 0,1 bis 0,9 mol und einem Druck von 4 bis 50 bar gute Ergebnisse mit niedrigerer Teerbildung liefern. Es werden jedoch keine Angaben über den PIB-Umsatz und den Bismaleinierungsanteil gemacht. In einigen Fällen werden die Umsetzungen in Gegenwart von Katalysatoren wie Aluminiumchlorid, welche sich nur schwer wieder abtrennen lassen, durchgeführt.

Da für bestimmte technische Anwendungen PIBSA mit niedrigem Bismaleinierungsanteil erwünscht ist, war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten bereitzustellen, welche Produkte ohne oder mit nur geringem Bismaleinierungsanteil bei gleichzeitig hohen Umsätzen und guter Produktqualität liefert.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten durch Umsetzung von Oligo- oder Polyolefinen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 500 bis 10000 mit Maleinsäurederivaten der allgemeinen Formel I



in der R und R' unabhängig voneinander für Hydroxyl, Niederalkyl oder Halogenatome oder zusammen für ein Sauerstoffatom stehen, bei höheren Temperaturen gefunden, welches durch die Anwesenheit wirksamer Mengen von Radikalfängern in der Gasphase und in der Flüssigphase des reagierenden Systems während der Umsetzung gekennzeichnet ist.

Als Radikalfänger eignen sich insbesondere Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltende Gase, beispielsweise Luft oder sonstige technische Mischungen aus Sauerstoff und Stickstoff. Auch Mischungen von Sauerstoff mit anderen inerten Gasen, z. B. Sauerstoff-Argon-Mischungen, können verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform behandelt man die Oligo- oder Polyolefine vor Umsetzungsbeginn mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen. So kann man beispielsweise Luft für eine längere Zeit, z. B. eine Stunde, durch das Olefin, gegebenenfalls im Vakuum, leiten, wobei gleichzeitig Restmengen von Wasser und niedrigsiedenden Olefinkomponenten entfernt ("gestrippt") werden. Man kann auch reines Inertgas, z. B. Stickstoff, unter den gleichen Bedingungen durch das Olefin leiten, wobei man anschließend für eine definierte Zugabe von Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen sorgen muß. Dieses Durchleiten von Luft oder Inertgas durch das Olefin geschieht zweckmäßigerweise bei höheren Temperaturen, vorzugsweise bei 100 bis 250°C, insbesondere bei 140 bis 230°C, vor allem bei 160 bis 200°C.

Eine genaue Festlegung der Luft- bzw. Sauerstoffmengen, welche erfindungsgemäß notwendig sind oder welche einen optimalen Bereich darstellen, ist nur schwer möglich und richtet sich eher nach den Explosionsgrenzen der Sauerstoff-Olefin-Gemische und der Qualität der Mischorgane. Erfahrungsgemäß erreicht man mit einem Luft- bzw. Sauerstoffstrom, der 1 mg bis 30 mg, insbesondere 2 mg bis 20 mg  $\text{O}_2$  pro Minute und pro Doppelbindungsäquivalent im eingesetzten Olefin enthält und 5 bis 200 min, insbesondere 15 bis 60 min durchge-

leitet wird, gute Resultate.

Folgende technische Durchführung der Sauerstoffbehandlung hat sich in vielen Fällen als empfehlenswert erwiesen: nach dem Strippen mit Inertgas, z. B. Stickstoff, wird die Reaktionsapparatur unter 0,1 bis 10 bar Luft gestellt, so daß 5 bis 500 ppm Sauerstoff, insbesondere 20 bis 200 ppm Sauerstoff, bei der Maleinierung anwesend sind. Man kann diese Technik auch mit dem direkten Durchleiten von Sauerstoff kombinieren.

Während des Durchleitens oder durch das "Aufdrücken" des Sauerstoffs wird dieser zu einem bestimmten Anteil vom Olefin adsorbiert und kann so seine radikalabfangende Wirkung direkt an der Doppelbindung ausüben. Während der Umsetzung des Olefins mit dem Maleinsäurederivat I stellt sich ein Gleichgewicht des Sauerstoffs zwischen Gasphase und Flüssigphase ein, so daß dieser in beiden Phasen im Sinne der Erfindung wirken kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Oligo- oder Polyolefine Oligo- bzw. Polymerisate von  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Olefinen oder Copolymerisate von  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Olefinen untereinander oder mit Ethylen ein.

Für die Herstellung der Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate benötigt man Oligo- oder Polyolefine des zahlen-gemittelten Molekulargewichtsbereiches ( $M_N$ ) 500 bis 10000, vorzugsweise 800 bis 5000. Polyisobutene dieses Molekulargewichtsbereiches werden beispielsweise gemäß der US-A 5 137 980, EP-A 145 235, US-A 5 068 490 oder gemäß (1) hergestellt. Oligopropene lassen sich vorzugsweise via Metallocenkatalyse erhalten und sind z. B. in der EP-A 490 454 beschrieben. Auch Oligoolefine der Butene, Pentene, Hexene und Decene sowie Copolymeren von Olefinmischungen, die auch bis zu 70 mol-% Ethylen enthalten können, sind von besonderem Interesse. Besonders bevorzugt sind auch die Homo- und Copolymeren der 1-Olefine via Metallocenkatalyse.

Bevorzugt werden Oligo- oder Polyolefine mit hohen Gehalten an endständigen Vinyl- oder Vinylidendoppelbindungen, d. h. solche, die mehr als 50%, vorzugsweise mehr als 70% endständige Doppelbindungen aufweisen. Die Dispersizität  $D (M_w/M_N)$  der verwendeten Polymerisate liegt meist zwischen 1,3 und 3, enge Verteilungen sind bevorzugt. So sind z. B. Polyisobutene mit Verteilungen unter 2,0 für  $M_N > 2000$  und unter 1,5 für  $M_N < 1000$  besonders vorteilhaft. Das Polyolefin sollte frei von organischen und anorganischen Basen, Wasser, Alkoholen, Ethern, Säure und Peroxiden sein.

Als Maleinsäurederivate I kommen beispielsweise Maleinsäure selbst, entsprechende Maleinsäuremonoalkylester sowie Maleinsäuredialkylester, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäuredibromid oder Maleinsäuremonoalkylestermonochlorid oder -monobromid in Betracht. Unter Niederalkyl ist vor allem  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl zu verstehen, insbesondere Methyl oder Ethyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform stellt man Polyalkenylbernsteinsäureanhydride aus Oligo- oder Polyolefinen und Maleinsäureanhydrid (MSA) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren her.

Neben einer hohen Reinheit des Maleinsäurederivates I (z. B. MSA) als Reaktionspartner ist vor allem dessen Säuregehalt von Bedeutung und sollte so niedrig wie möglich liegen. Eine Flüssigdosierung der Komponente I mit Zulauf während der Reaktion ist vorteilhaft.

Das optimale molare Verhältnis von Komponente I (z. B. MSA) zum Olefin liegt bei 1 : 1 bis 5 : 1, insbesondere bei 1,1 : 1 bis 3 : 1. Molare Überschüsse steigern die Umsätze an Olefin nicht, wenn Radikalreaktionen ausgeschlossen werden, und führen darüber hinaus noch zu einem unerwünschten hohen Bismaleinierungsanteil und zu Problemen bei der Reaktionsführung (insbesondere zu Druckanstieg im Reaktionsbehälter).

Die erfindungsgemäße Umsetzung der Olefine mit den Maleinsäurederivaten I wird in der Regel in einem Autoklaven bei Temperaturen von 140 bis 250°C, vorzugsweise 170 bis 240°C durchgeführt.

Als Lösungsmittel sind für die erfindungsgemäße Umsetzung sind Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylole und andere Alkylbenzole, aber auch Ether wie Tetrahydrofuran (THF), 1,4-Dioxan, Glycol- und Oligoglycolether, Propandiol, Butandiol-, Oligopropandiol-, Oligobutandiol- und Mischethern geeignet. Besonders geeignet zur Abtreibung freier MSA-Mengen sind Dimethyldiglycol und Diethyldiglycol. Bei allen Lösungsmitteln ist jedoch Vorsicht hinsichtlich des Peroxidgehaltes geboten. Dies gilt insbesondere für Ether, da ein Radikalstart durch Etherperoxide eine wünschenswerte Reaktionsführung verhindert. Besonders günstig sind daher Zusätze kleinerer Mengen aliphatischer Lösungsmittel, die sublimierendes MSA zum Reaktionsgemisch zurückführen. Eine Mischung von hoch- und niedersiedenden Lösungsmitteln kann dann von Vorteil sein, wenn man der Sublimation bei der Reaktion und Aufarbeitung entgegen wirken und restliches MSA nach der Reaktion möglichst quantitativ austreiben will.

Optimale Produktqualität bei der bevorzugten Umsetzung von PIB mit MSA erzielt man, wenn die MSA-Konzentration die MSA-Löslichkeit nicht überschreitet. Die Löslichkeit ist abhängig von der Reaktionstemperatur, dem Lösungsmittel, der Lösungsmittelkonzentration, dem Molekulargewicht des PIB, seiner Dispersizität  $D$  und dem PIB-Umsatz. Die Produktqualität steigt mit zunehmendem PIB-Umsatz. Aus diesem Grund ist ein MSA-Zulauf vorteilhaft, der zunehmender MSA-Löslichkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit angepaßt ist. Die optimale Zulaufdauer für äquimolare MSA-Mengen liegt unter 15 Minuten, die Zulaufzeit für einen 2molaren MSA-Überschuß (bei  $M_N$  2400 und 200°C) bei 3 Stunden. Die Reaktionszeit liegt vorzugsweise zwischen 2 und 8 Stunden.

Das eingesetzte PIB wird durch Viskosität, Flammpunkt, Bromzahl und Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Für die GPC werden PIB-Standards mit enger Verteilung ( $D$  unter 1,05) im Bereich von  $M_N = 112$  bis 1000000 verwendet, zur Trennung werden zwei gepackte Säulen à 300 mm Länge mit einem Durchmesser von 7,8 mm verwendet. Die Packung besteht aus Ultrastyrigel mit Porengrößen  $10^3$  und  $10^5$  Å, die Korngröße liegt bei 5 µm. Als Elutions- und Lösungsmittel dient THF, die Flußmenge beträgt 1 ml pro Minute.

Das so erhaltene PIB-MSA-Rohprodukt wird beispielsweise durch Destillation im Vakuum von Lösungsmitteln und MSA befreit, so daß die MSA-Konzentration unter 0,1 Gew.-% fällt. MSA-Sublimation wird bei geeigneten Lösungsmitteln und Lösungsmittelkonzentrationen auch beim Abdestillieren in Glasgefäßen nicht beobachtet. Die PIBSA-Farbe wird bei dieser Verfahrensweise im Glaskolben allerdings signifikant in Richtung dunklerer Farbe verschlechtert. Der Destillationsrückstand (PIBSA) ist meist bernsteinfarben, wasserklar, frei



von Teer und bis  $M_N = 1500$  ohne jede Trübung. Die Farbintensität nimmt mit zunehmendem Umsatz und zunehmender Funktionalisierung zu. Ablagerungen an Wandungen, Deckel und Rührer sind gering.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate können nach den üblichen Methoden imidiert, amidiert oder verestert werden und eignen sich in dieser Form in hervorragender Weise als Kraft- und Schmierstoffadditive. Die Imidierung oder Amidierung erfolgt beispielsweise durch Umsetzung mit Mono- oder Polyaminen hierfür üblicher Struktur, die Veresterung beispielsweise durch zwei- oder mehrwertige aliphatische Alkohole oder Hydroxyphenolen hierfür üblicher Struktur. Beispiele für derartige Imidierungen, Amidierungen und Veresterungen finden sich in (2).

Werden die erfindungsgemäß hergestellten Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate in Kraftstoffen für Ottomotoren eingesetzt, so gibt man sie bevorzugt in einer Menge von 10 bis 1000 ppm, insbesondere 50 bis 500 ppm, zu. In Schmierstoffen muß höher additiviert werden, die Mengen können hier 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%, betragen.

Sollen die dispergierenden Eigenschaften der Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate in den Otto-Kraftstoffen verstärkt genutzt werden, so kann man sie mit herkömmlichen Detergentien als zusätzlichen Additiven kombinieren.

Als Detergents-Komponente solch einer Mischung kann prinzipiell jedes bekannte hierfür geeignete Produkt eingesetzt werden. Solche Produkte sind z. B. bei J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1978, S. 223 f., oder bei K. Owen, Gasoline und Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons, 1989, S. 23 ff., beschrieben.

Vorzugsweise verwendet man N-haltige Detergentien, z. B. Verbindungen, die Amin- oder Amid-Gruppen enthalten. Insbesondere geeignet sind Polyisobutylamine gemäß EP-A 244 616 und Ethylendiamintetraessigsäureamide und/oder -imide gemäß EP-A 356 725, wobei auf die Definition in diesen Literaturstellen Bezug genommen wird. Die dort beschriebenen Produkte verfügen herstellungsbedingt ebenfalls über den Vorteil, chlor- bzw. chloridfrei zu sein.

Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und insbesondere unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie 3 Ether, z. B. Methyl-tert.-butylether, enthalten. Neben den erfindungsgemäß hergestellten Umsetzungsprodukten enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien und/oder weitere Detergentien.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Kraftstoffe für Ottomotoren und Schmierstoffe, welche die erfindungsgemäß hergestellten Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate nach zusätzlicher Imidierung, Amidierung oder Veresterung in den jeweils angegebenen Mengen enthalten.

Die Umsetzungsprodukte der erfindungsgemäß hergestellten Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate zu Amiden oder Imiden sind als Schmierstoffadditive besonders geeignet, wenn das dem Alkylrest zugrunde liegende Oligo- oder Polyolefin ein mittleres Molgewicht ( $M_N$ ) von 500 bis 10000 hat und die Zahl der Stickstoffatome des Polyamins 3 bis 20 beträgt. Als entsprechende Kraftstoffadditive liegt das bevorzugte mittlere Molgewicht des zugrunde liegenden Olefins bei 500 bis 2000, die bevorzugte Zahl der Stickstoffatome des Polyamins zwischen 2 und 5.

Eine unerwartete Steigerung in der Dispersantwirkung bei Kraft- und Schmierstoffadditiven erhält man, wenn man eine Cokondensation der

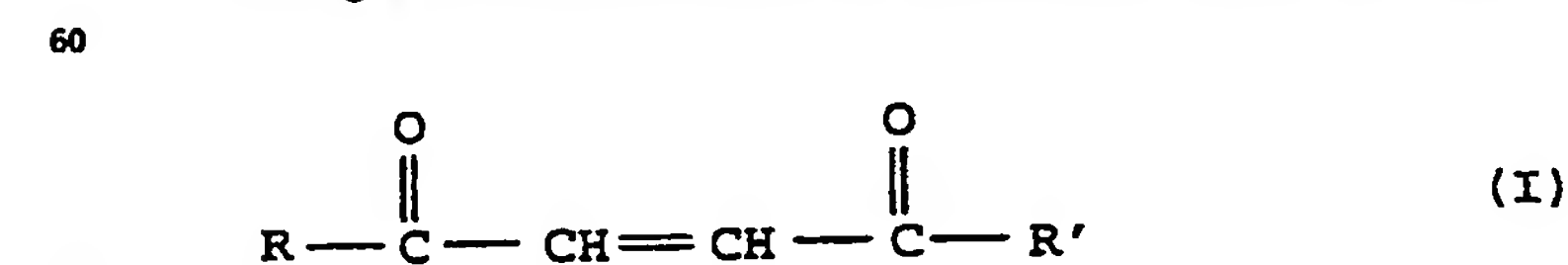
(i) genannten Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate, insbesondere der erfindungsgemäß hergestellten, mit  
(ii) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydriden oder Borsäure und  
(iii) Polyaminen

durchführt, wobei die Mengen der Komponenten (ii) und (iii) so gewählt werden, daß mindestens 5 mol-%, vorzugsweise mindestens 10 mol-%, insbesondere mindestens 30 mol-%, vor allem mindestens 70 mol-% der Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate als Imid- oder Amidstrukturen mit (ii) und (iii) vorliegen.

Die so erhältlichen aschefreien Dispergatoren aus (i), (ii) und (iii) zeigen in Kraft- und Schmierstoffen hervorragende Anwendungseigenschaften.

Daher sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung aschefreie Dispergatoren, welche durch Cokondensation von

(i) Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten aus Oligo- oder Polyolefinen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 500 bis 10000 und Maleinsäurederivaten der allgemeinen Formel I



in der R und R' unabhängig voneinander für Hydroxyl, Niederalkyl oder Halogenatome oder zusammen für ein Sauerstoffatom stehen, mit

- (ii) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydriden oder Borsäure und  
(iii) Polyaminen,

erhältlich sind, wobei die Mengen der Komponenten (ii) und (iii) so gewählt werden, daß mindestens 5 mol-% der Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate als Imid- oder Amidstrukturen mit (ii) und (iii) vorliegen.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von aschefreien Dispergatoren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- (i) Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate, welche durch Umsetzung von Oligo- oder Polyolefinen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 500 bis 10000 und Maleinsäurederivaten der allgemeinen Formel I



(I)

in der R und R' unabhängig voneinander für Hydroxyl, Niederalkyl oder Halogenatome oder zusammen für ein Sauerstoffatom stehen, bei höheren Temperaturen hergestellt worden sind, wobei wirksame Mengen von Radikalfängern in der Gasphase und in der Flüssigphase des reagierenden Systems während der Umsetzung anwesend waren; mit

- (ii) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydriden oder Borsäure und  
(iii) Polyaminen,

cokondensiert, wobei die Mengen der Komponenten (ii) und (iii) so gewählt werden, daß mindestens 5 mol-% der Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate als Imid- oder Amidstrukturen mit (ii) und (iii) vorliegen.

Als Komponente (ii) kommen neben Borsäure sowohl niedermolekulare Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren aliphatischer oder aromatischer Struktur, welche zusätzliche funktionelle Gruppen wie Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Carbonylfunktion tragen können, als auch polymere Carbonsäuren sowie die zugehörigen Anhydride in Betracht. Typische Beispiele für (ii) sind Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure, Pyromellithsäureanhydrid, Citronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotrispropionsäure und MSA-Copolymerisate mit Olefinen wie Isobuten, Diisobuten oder Propen mit einem mittleren Molgewicht von 200 bis 2000.

Als Komponente (iii) eignen sich beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Pentaethylenhexamin.

Die Polysäuren (ii) werden über die Polyamine (iii) an den Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten (i) durch Kondensation verankert. Dabei kann die Kondensation gemeinsam direkt oder nach Vorkondensation der einen oder anderen Komponente erfolgen. Die Verankerung der Polysäuren (ii) an (i) ist jedoch essentiell und wird durch die Stöchiometrie, die Aminwahl und die Reaktionsbedingungen sichergestellt.

Die so hergestellten aschefreien Dispergatoren aus (i), (ii) und (iii) können im Tüpfeltest, der von A. Schilling in "Les Huiles pour Moteurs et le Graissage des Moteurs", Band 1, 1962, Seiten 89—90, beschrieben ist, geprüft werden. Zur Versuchsdurchführung werden 60 gew.-%ige Wirksubstanzen durch Zusatz von Mineralöl SN 100 hergestellt. Die 60 gew.-%igen Wirksubstanzen werden Rußdispersionen mit 3 Gew.-% zugesetzt und das Rating wird gemessen.

#### Charakterisierung der erfindungsgemäß hergestellten Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate

Das Umsetzungsprodukt ist im Falle der Umsetzung von PIB mit MSA durch MSA-Gehalt, Extrakt, Verseifungszahl und PIB-Umsatz charakterisierbar.

Der MSA-Gehalt des Fertigproduktes ist für die spätere Umsetzung und die Wirksamkeit von großer Bedeutung. Der Gehalt an freiem MSA wird im allgemeinen durch Wassereextraktion bestimmt, wobei auch Polysäuren und entsprechende Anhydride erfaßt werden. Um diesen Fehler zu korrigieren, wird freies MSA wie folgt bestimmt: Aus der PIBSA-Probe von 200 g, mit 20 g Solvent Naphtha versetzt, wird das Lösungsmittel bei 180°C und 30 mbar abdestilliert und die Säurezahl des Destillats titriert. Der Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Säurezahl des Destillats unter 5 liegt. Aus den Destillatmengen und der zugehörigen Säurezahl wird dann die freie MSA-Menge berechnet, in denen sich meist wenig MSA, dafür aber andere flüchtige Säuren und Säureanhydride befinden.

Die nichtflüchtigen Polysäuren oder Polyanhydride werden durch Extraktion einer Probe mit Essigsäureanhydrid (ESA) bestimmt. Dazu werden 20 g Umsetzungsprodukt in 20 g Heptan gelöst und mit 28 g ESA extrahiert. Nach kräftigem Schütteln erfolgt Phasentrennung über Nacht, die Phasen werden getrennt und destillativ wie der Reaktionsaustrag aufgearbeitet. Die Verseifungszahl vor und nach der Raffination erlaubt die Berechnung der Polysäuren und Polyanhydride.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl werden 1,0 g Produkt in 25 ml einer 0,5 normalen KOH mit Lösungsmittel Ethanol/Toluol 1 : 1 zehn Minuten unter Rückfluß erhitzt, die Heizplatte wird entfernt, der Rückflußkühler mit 20 ml Methanol gespült und nach dem Erkalten mit wäßriger HCl zurücktitriert.

Der Wirksubstanzengehalt wird mit gängigen Methoden durch HPLC bestimmt, die Doppelbindungen der eingesetzten Oligoolefine durch <sup>1</sup>H-NMR. Hierbei wird das Verhältnis von aliphatischen zu olefinischen Proto-

nen und Vinylidenprotonen bestimmt.

Wirksubstanzgehalt, Molekulargewicht ( $M_N$ ), Extrakt und Verseifungszahl des Raffinats erlauben eine genaue Berechnung des Bismaleinierungsanteils, der beim erfindungsgemäßen Verfahren deutlich unter 10% liegt.

### Herstellungsbeispiele

#### Beispiel 1

In einem 1,4-l-Rührautoklaven aus Edelstahl (V4A) mit Scheibenrührer (800 Upm) wurden 500 g Polyisobuten ( $M_N$  2315, 78% Vinylidendoppelbindungsgehalt) vorgelegt, auf 180°C erhitzt und unter intensivem Rühren (500 Upm) ein Vakuum von 30 mbar angelegt. Dieses Vakuum wurde durch Einleitung von Stickstoff am Boden des Autoklaven auf 100 mbar eingestellt. Unter diesen Bedingungen wurde dann eine Stunde gestrippt, wobei neben Wasser auch kleinere Oligomermengen übergingen. Danach wurde belüftet und 30 min Luft (40 ml/min  $\approx$  9 mg  $O_2$ /min) durchgeblasen, der Autoklav geschlossen und auf 225°C aufgeheizt. Dann wurden 21,2 g MSA innerhalb von 5 min zudosiert, weitere 32,3 g MSA nach 25 min. Nach insgesamt 4 h Reaktionszeit wurde die Heizung abgeschaltet und unumgesetztes MSA unter Vakuum (30 mbar) abdestilliert, dann mit 50 ml Cyclohexan gestrippt und der Reaktorausstrag analysiert.

Das so erhaltene PIBSA hatte einen Gehalt an freiem MSA von 0,08 Gew.-%, einen Extrakt von 0,2 Gew.-% und eine Verseifungszahl des Raffinats von 43, eine Verseifungszahl des Rohproduktes von 44, einen Wirksubstanzgehalt von 85% und eine relative Bismaleinierung von 5%. Das ESA-Raffinat war eine klare braune Flüssigkeit, das Rohprodukt leicht trüb und bernsteinfarben.

#### Beispiel 2

100 g des Bernsteinsäureanhydrids gemäß Beispiel 1 wurden mit 10 g eines Diisobuten-MSA-Copolymeren mit Molgewicht ( $M_N$ ) 400 gemischt und bei 180°C mit 20 g Pentaethylenhexamin kondensiert. Dazu wurde 4 h mit 20 l/h Stickstoff gestrippt. Das Kondensationsprodukt hatte danach eine Säurezahl von 0,8 und wurde im Tüpfeltest mit marktüblichen, aschefreien Dispergatoren verglichen. Man erhielt ein Rating von 700, der Standard Oloa® 4373 (handelsübliches Umsetzungsprodukt aus PIBSA und Pentaethylenhexamin) lieferte 620.

#### Beispiel 3

100 g des Bernsteinsäureanhydrids gemäß Beispiel 1 wurden mit 8 g Ethylendiamintetraessigsäure versetzt und bei 180°C mit 20 g Pentaethylenhexamin wie in Beispiel 2 kondensiert. Die Säurezahl nach Kondensation lag bei 0,5. Das Rating im Tüpfeltest war mit 690 völlig vergleichbar.

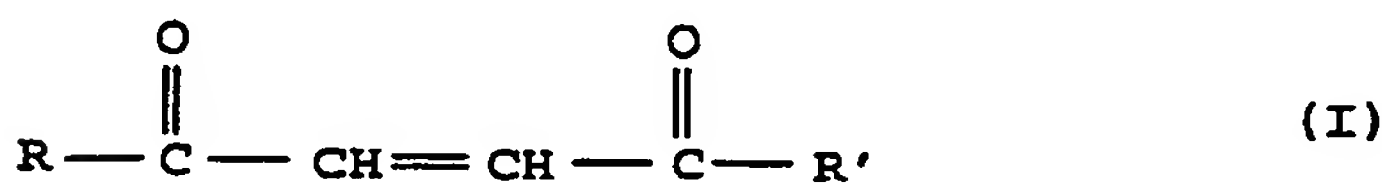
#### Beispiele 4 bis 8

Diese Beispiele wurden in Analogie zu Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde nach dem Strippen mit Stickstoff belüftet bzw. Luft aufgepreßt, um unterschiedliche Sauerstoffgehalte in Gas- und Flüssigphase einzustellen. Die Randbedingungen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Beispiel Nr.	Molverh. MSA:PIB	$O_2$ /PIB [ppm]	Wirksubstanzgehalt [%]	Bismaleinierung [%]
4	1,2:1	35	79	8
5	1,2:1	70	81	3
6	2:1	70	80	6
7	2:1	175	78	2
8	3:1	175	79	10

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten durch Umsetzung von Oligo- oder Polyolefinen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 500 bis 10000 mit Maleinsäurederivaten der allgemeinen Formel I



in der R und R' unabhängig voneinander für Hydroxyl, Niederalkyl oder Halogenatome oder zusammen für



ein Sauerstoffatom stehen, bei höheren Temperaturen, gekennzeichnet durch die Anwesenheit wirksamer Mengen von Radikalfängern in der Gasphase und in der Flüssigphase des reagierenden Systems während der Umsetzung.

2. Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Anwesenheit von Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen als Radikalfänger.

3. Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oligo- oder Polyolefine vor Umsetzungsbeginn mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen behandelt.

4. Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei dem als Oligo- oder Polyolefine Oligo- bzw. Polymerisate von C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Olefinen oder Copolymerisate von C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Olefinen untereinander oder mit Ethylen eingesetzt werden.

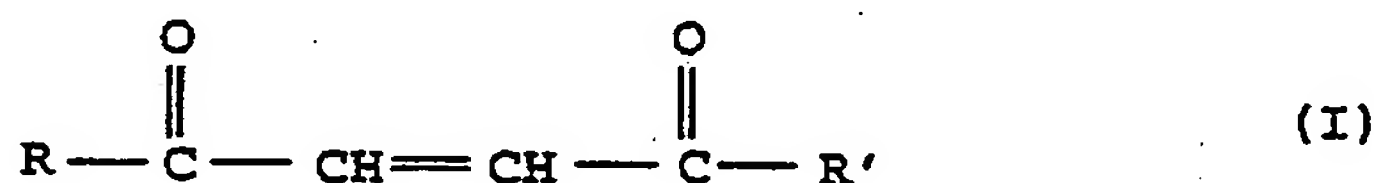
5. Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäureanhydriden aus Oligo- oder Polyolefinen und Maleinsäureanhydrid nach den Ansprüchen 1 bis 4.

6. Verwendung von gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten nach zusätzlicher Imidierung, Amidierung oder Veresterung als Kraft- und Schmierstoffadditive.

7. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend 10 bis 1000 ppm an gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten nach zusätzlicher Imidierung, Amidierung oder Veresterung.

8. Schmierstoffe, enthaltend 0,1 bis 10 Gew.-% an gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten nach zusätzlicher Imidierung, Amidierung oder Veresterung.

9. Aschefreie Dispergatoren, erhältlich durch Cokondensation von  
(i) Polyalkenylbernsteinsäure-Derivaten aus Oligo- oder Polyolefinen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M<sub>N</sub>) von 500 bis 10000 und Maleinsäurederivaten der allgemeinen Formel I



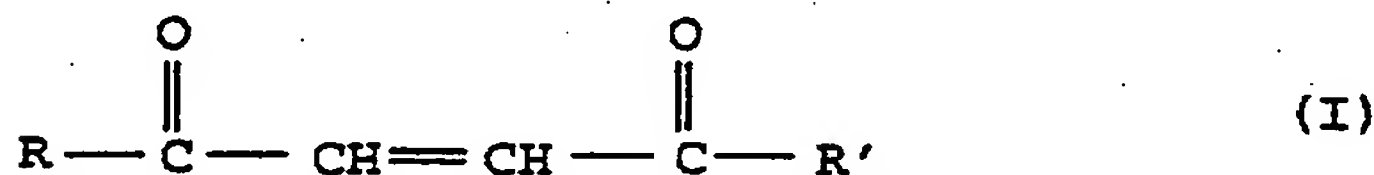
in der R und R' unabhängig voneinander für Hydroxyl, Niederalkyl oder Halogenatome oder zusammen für ein Sauerstoffatom stehen, mit

(ii) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydriden oder Borsäure und

(iii) Polyaminen,

wobei die Mengen der Komponenten (ii) und (iii) so gewählt werden, daß mindestens 5 mol-% der Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate als Imid- oder Amidstrukturen mit (ii) und (iii) vorliegen.

10. Verfahren zur Herstellung von aschefreien Dispergatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man  
(i) Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate, welche durch Umsetzung von Oligo- oder Polyolefinen mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M<sub>N</sub>) von 500 bis 10000 und Maleinsäurederivaten der allgemeinen Formel I



in der R und R' unabhängig voneinander für Hydroxyl, Niederalkyl oder Halogenatome oder zusammen für ein Sauerstoffatom stehen, bei höheren Temperaturen hergestellt worden sind, wobei wirksame Mengen von Radikalfängern in der Gasphase und in der Flüssigphase des reagierenden Systems während der Umsetzung anwesend waren, mit

(ii) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydriden oder Borsäure und

(iii) Polyaminen,

cokondensiert, wobei die Mengen der Komponenten (ii) und (iii) so gewählt werden, daß mindestens 5 mol-% der Polyalkenylbernsteinsäure-Derivate als Imid- oder Amidstrukturen mit (ii) und (iii) vorliegen.

- Leerseite -